

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/070473 A1

(51) 国際特許分類: G03F 7/039, C08L 101/00  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001203  
(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2003-032339 2003 年 2 月 10 日 (10.02.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ファスル  
エルエルシー (FASL LLC) [US/US]; 94088 カリフォル  
ニア州サニペイル ディガイ ドライブ 9 1 5  
California (US). クラリアント インターナショナル  
リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.)

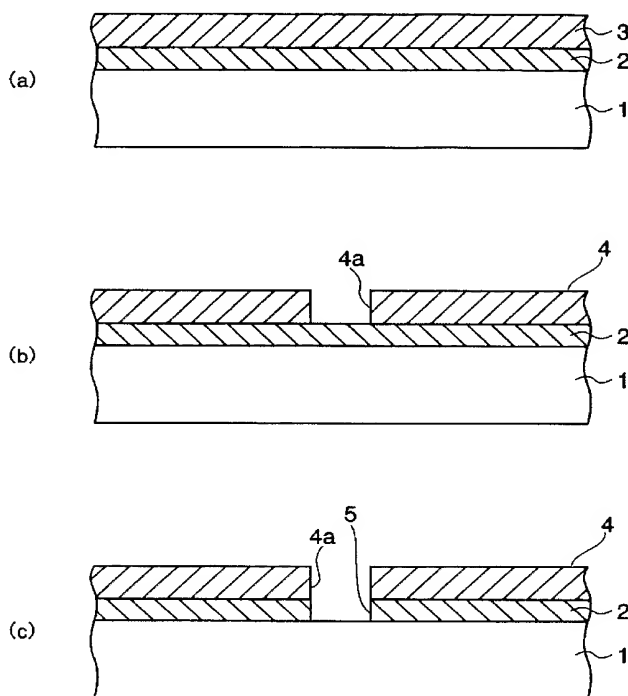
[CH/CH]; CH4132 ムッテンツ 1 ロートハウスシュ  
トラーセ 6 1 Muttentz (CH).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村上 健一 (MU-  
RAKAMI, Kenichi) [JP/JP]; 〒9650845 福島県会津若  
松市門田町工業団地 6 番 F A S L J A P A N 株式会  
社内 Fukushima (JP). 佐々 卓 (SASSA, Suguru) [JP/JP];  
〒9650845 福島県会津若松市門田町工業団地 6 番  
F A S L J A P A N 株式会社内 Fukushima (JP). 吉川  
雄裕 (YOSHIKAWA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒4371496 静  
岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャパ  
ン株式会社内 Shizuoka (JP). 西川 雅人 (NISHIKAWA,  
Masato) [JP/JP]; 〒4371496 静岡県小笠郡大東町千浜  
3 8 1 0 クラリアント ジャパン 株式会社内 Shizuoka

[続葉有]

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE THEREWITH

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物、その製造法並びにそれを用いた半導体装置の製造方法



(57) Abstract: A chemical amplification type radiation-sensitive resin composition comprising at least a base resin [1] composed of an alkali soluble resin or an alkali insoluble or alkali hardly soluble resin protected by an acid dissociable protective group wherein the content of ultrahigh molecular weight components whose weight average molecular weight in terms of polystyrene as measured by gel permeation chromatography according to multiangular light scattering is 1000 thousand or greater is 1 ppm or less, a photoacid generator [2] capable of generating an acid upon exposure to radiation and a solvent [3]. This radiation-sensitive resin composition is applied onto work object (2) by coating so as to form photoresist layer (3), and subjected to exposure and development so as to form 0.2  $\mu$ m or less fine resist pattern (4). Thereafter, dry etching is performed so as to effect patterning for semiconductor device gate electrode, hole configuration, channel configuration, etc. In this manner, patterning with minimized occurrence of pattern defects such as microbridge can be realized.

(57) 要約: 少なくとも (1) 多角光散乱法によるゲル透過クロマトグラフィー法により求めた重量平均分子量のポリスチレン換算値が 100 万以上の超高分子量成分が 1 ppm 以下である、アルカリ可溶性樹脂あるいは酸解離性保護基で保護されたアル

カリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂からなるベース樹脂、(2) 放射線の照射により酸を

[続葉有]

WO 2004/070473 A1



(JP). 木村 健 (KIMURA, Ken) [JP/JP]; 〒4371496 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアントジャパン株式会社内 Shizuoka (JP). 木下 義章 (KINOSHITA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒4371496 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアントジャパン株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 鐘尾 宏紀, 外 (KANAOKA, Hiroki et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町 2 丁目 1 0 番 1 4 号 ばんだいビル 2 階 むつみ国際特許事務所 千代田オフィス Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

発生する光酸発生剤および (3) 溶剤を含有する化学増幅型感放射線性樹脂組成物を用い、これを被加工対象 2 上に塗布してフォトレジスト膜 3 を形成した後、露光、現像することにより 0.2  $\mu$ m 以下の微細レジストパターン 4 を形成する。次いでドライエッチングを行い、半導体装置のゲート電極やホール形状、溝形状などのパターンニングを行う。これにより、マイクロブリッジ等パターン欠陥の発生が極めて少ないパターンニングが実現できる。

## 明 細 書

感放射線性樹脂組成物、その製造法並びにそれを用いた半導体装置の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、半導体等の電子部品やマイクロマシンなどの三次元微細構造物を製造する際の微細加工において、フォトレジストとして好適に使用することができる化学増幅型感放射線性樹脂組成物およびその製造法並びにそれを用いた半導体装置の製造方法に関する。

10

## 背景技術

従来、半導体等の電子部品や三次元微細構造物などの製造における微細加工においては、フォトリソグラフィ法が一般に利用されている。

15

フォトリソグラフィ法においては、レジストパターンを形成するためポジ型またはネガ型の感放射線性樹脂組成物が用いられている。これら感放射線性樹脂組成物のうち、ポジ型フォトレジストとしては、例えば、アルカリ可溶性樹脂と感光性物質であるキノンジアジド化合物とからなる感放射線性樹脂組成物が広く利用されている。

20

ところで、近年、L S I の高集積化と高速度化に伴い、微細電子デバイス製造業界においてはデザインルールがクォーターミクロンあるいは更にそれ以下への微細化が求められている。このようなデザインルールの更なる微細化に対応するためには、露光光源として可視光線あるいは近紫外線（波長 400 ～ 300 nm）など従来使用されてきたものでは充分でなく、KrFエキシマレーザー（248 nm）、ArFエキシマレーザー（193 nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157 nm）等の遠紫外

25

線や更にはX線、電子線等のようなより短波長の放射線を用いることが必要とされ、これら露光光源を用いるリソグラフィプロセスが提案され、実用化が図られつつある。またこのデザインルールの微細化に対応するため、微細加工の際にフォトレジストとして用いられる感放射線性樹脂組成物にも更なる高解像性が要求されている。さらに、感放射線性樹脂組成物には、高解像性に加え、感度、画像寸法の正確さなどの性能向上も同時に求められている。このような要求を満たす、短波長の放射線に感光性を有する高解像度の感放射線性樹脂組成物として、「化学増幅型感放射線性樹脂組成物」が提案されている。この化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、放射線の照射により酸を発生する光酸発生剤を含んでおり、放射線の照射によりこの光酸発生化合物から酸が発生され、発生された酸による触媒的な働きにより画像形成がなされるものである。この化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、酸の触媒的働きにより高い感度を得られる点等で有利であるため、従来の感放射線性樹脂組成物に取って代わって、使用されつつある。

化学増幅型感放射線性樹脂組成物も、従来の感放射線性樹脂組成物と同様に、ポジ型およびネガ型があり、化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物として、ベース樹脂、光酸発生剤からなる二成分系、ベース樹脂、光酸発生剤、酸解離性基を有する溶解阻止剤からなる三成分系が知られている。そして、これら化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物としては、ポリヒドロキシスチレン樹脂を基本とするベース樹脂等からなる多くの感放射線性樹脂組成物が報告されている。このポリヒドロキシスチレン樹脂を基本とするベース樹脂としては、例えば、樹脂のフェノール性水酸基が部分的にまたは全てにおいて酸により開裂しうる保護基である *t*-ブトキシカルボニル基（例えば、米国特許第4,491,628号明細書、米国特許第5,403,695号明細書参照）、*t*-ブチル基、ト

リメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基（例えば、米国特許第5,350,660号明細書参照）、2-（アルコキシエチル）基（例えば、米国特許第5,468,589号明細書参照）またはそれらの組み合わせによって保護されているものなどが報告されている。また、ヒドロキシ  
5 スチレンとアクリル酸またはメタクリル酸とからなる二元または三元共重合樹脂であって、そのカルボン酸が部分的にまたは全てにおいて酸により開裂し得る保護基、例えばt-ブチル基（例えば、米国特許第4,491,628号明細書、米国特許第5,482,816号明細書参照）、アミル基またはテトラヒドロピラニル基により保護されたものなども有用  
10 なものとして報告されている。さらに、特開平11-125907号公報には、化学増幅型ポジ型レジストの酸解離性基含有樹脂の酸解離性基として、t-ブチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基等も報告されている。

15 さらに、ArFエキシマレーザー露光用ポジ型化学増幅レジスト用ポリマーとしては、ArFエキシマレーザーの透過性および耐ドライエッチング性の観点から、脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような脂環式環としては、例えば、ボルナン環、ノルボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロデカン環、アダマンタン環などが挙  
20 げられる。具体的なポリマーとしては、（メタ）アクリル酸の脂環式エステルから導かれる重合単位を有するもの、脂環式カルボン酸のビニルエステルまたはイソプロペニルエステルから導かれる重合単位を有するものなど（例えば、D. C. ホーファー（H o f e r）他、「ジャーナル フ  
25 o f P h o t o p o l y m e r S c i e n c e a n d T e c h n o l o g y）」、第9巻、第3号（1996）、387-398頁参照）、

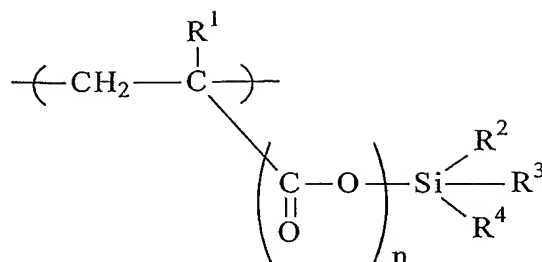
酸によって解離する基に脂環式基を導入したポリマー（例えば、S. イワサ（Iwasa）他、「ジャーナル フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー（Journal of Photopolymers Science and Technology）」、第9巻、第3号（1996）、447-456頁2参照）、2-ノルボルネンと無水マ  
5 レイン酸の交互共重合体構造を含むポリマー（例えば、T. I. フロー（Wallow）他、「Proc. SPIE 1996」、2724、355-364参照）などが挙げられる。

これらの他にも、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノ  
10 マー（モノマー1）や無水マレイン酸、カルボキシル基を有するビニルモノマー（モノマー2）の重合体（例えば、特開平10-10739号公報参照）或いは前記モノマーと第三モノマーとして保護基で保護されたアクリレートやメタクリレートとの共重合体、エステル部にアダマン  
タン骨格を持つアクリル酸エステルの重合体（例えば、特開平4-39  
15 665号公報参照）やアダマンタン骨格を持つアクリル酸エステルとメタクリル酸、メバロニックラクトン・メタクリレート等との共重合体（例えば、特開2000-338676号公報参照）、さらに γ-ブチロラ  
クトンのような含酸素複素環基を側鎖に有するテレビ酸のポリビニルフ  
ェノールエステル等を繰り返し単位として含むポリマー（例えば、特開  
20 平7-181677号公報参照）等がある。

さらに、F<sub>2</sub>エキシマレーザー照射用化学増幅型レジスト用ポリマー  
についても、含フッ素ポリマーを初めとする種々のポリマーが好ましい  
ものとして知られている。例えば、フッ素原子を少なくとも1個有する  
アルキル基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物（例えば、特開2  
25 001-174997号公報参照）、酸不安定基によりフェノール性水酸  
基の一部が置換され、更にフェノール核がフッ素原子またはトリフルオ

ロメチル基により置換されたフェノール樹脂（例えば、特開 2 0 0 1 - 1 6 3 9 4 5 号公報参照）、主鎖の炭素原子の少なくとも 1 つがフッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換され、水酸基の一部が酸不安定基で置換されていてもよいポリビニルアルコール類（例えば、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 7 9 号公報参照）、フッ素化されたアクリル酸のフッ素化アルキル基を有するシリル化アルキレンアルコールとのエステルを繰り返す単位として有する高分子化合物（例えば、特開 2 0 0 1 - 2 2 6 4 3 2 号公報参照）、ベースポリマー中の酸解離性ユニットに含フッ素芳香環を有するエステル基を導入させたポリマー（例えば、特開 2 0 0 2 - 2 4 9 5 2 0 号公報参照）、2 種類の異なる酸不安定基で保護されたフッ素化された 2 種類のアクリル誘導体および炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状、もしくは環状の一価の炭化水素基もしくはフッ素化された一価の炭化水素基をエーテル単位として含むフッ化ビニルからなる高分子化合物（例えば、特開 2 0 0 2 - 2 9 3 8 4 0 号公報参照）、酸不安定基で保護されたカルボキシ基あるいはシアノ基が炭素数 3 ~ 2 0 の 2 価あるいは  $(C + 1)$  価（ $C$  は 1 ~ 4 の整数）の環状の炭化水素基で結合されたポリシロキサン（例えば、特開 2 0 0 2 - 3 3 2 3 5 3 号公報参照）、ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子置換した構造を有し、且つ酸の作用によって分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂（例えば、特開 2 0 0 2 - 3 3 3 7 1 5 号公報参照）、フッ素原子置換されたアリール基が直接あるいは炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基で結合されたポリシロキサン（例えば、特開 2 0 0 2 - 3 3 8 6 9 0 号公報参照）などが挙げられる。

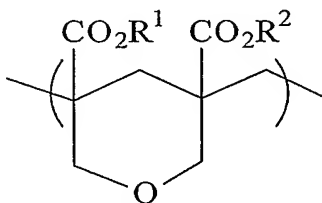
また、電子線照射用化学増幅型レジスト用ポリマーとしては、例えば、一般式（1）：



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、フッ素原子、塩素原子あるいはアルキル基もしくはシリル基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  はフッ素原子、塩素原子あるいはアルキル基もしくはアルコキシ基、 $n$  は 0 または 1 を示す。) で表される単量体

5 単位を含む樹脂、(例えば、特開 2001-22073 号公報参照)、アセトキシ、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、メチルアダマンチル基等により、*p*-ヒドロキシスチレンの水酸基あるいは共重合するモノマーのカルボキシル基を保護した *p*-ヒドロキシスチレンあるいはその誘導体の共重合樹脂(例えば、特開 2001-27806 号公報参照)、

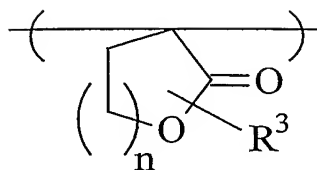
10 一般式 (2) :



(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、水素原子、アルキル基、あるいは酸脱離性の保護基を示す。)

または、一般式 (3) :



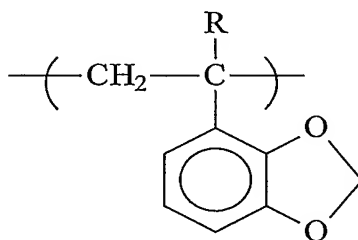


(式中、 $R^3$  は 1 または 2 以上の、水素原子、アルキル基、あるいは酸脱離性の保護基を示し、 $n$  は 0 から 4 の整数を示す。)

から選ばれる少なくとも 1 種の単量体単位が含まれている樹脂(例えば、  
 5 特開 2001-81139 号公報参照)、少なくとも約 125 立方オング  
 ストロームの分子容を有する第三エステル脂環式基を含み、フォト酸レ  
 イビルエステル基とフェノール性の繰り返し単位を含むポリマーを含む  
 樹脂(例えば、特開 2001-194792 号公報参照)などが挙げら  
 れる。これら電子線照射用化学増幅型レジスト用ポリマーは遠紫外照射  
 10 用化学増幅型レジスト用樹脂としても好適に用いられる。

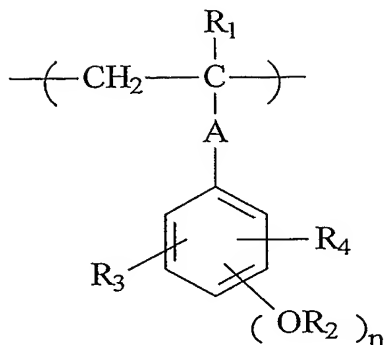
一方、化学増幅型ネガ型感放射線性樹脂組成物としては、ベース樹脂、  
 光酸発生剤、架橋剤からなり、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン  
 などの架橋剤とアルカリ可溶性フェノール系樹脂との組み合わせからな  
 るもの(例えば、米国特許第 5,376,504 号明細書、米国特許第 5,  
 15 389,491 号明細書参照)などが報告されている。また、ネガ型化学  
 増幅型レジストに適したアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック型フ  
 ェノール樹脂、分子量分布を狭めたポリビニルフェノール樹脂、水素添  
 加により一部環状アルコール構造に変換したフェノール樹脂、ポリビニ  
 ルフェノールの OH 基の一部をアルキル基で保護した樹脂、アシル基等  
 20 の酸に不活性な保護基を有するポリビニルフェノール樹脂、スチレンあ  
 るいは(メタ)アクリレートと共重合したポリビニルフェノール樹脂、  
 カルボキシル基を有する樹脂など架橋剤によって架橋される種々のアル  
 カリ可溶性の樹脂が知られており、これら樹脂は、紫外線、遠紫外線、

電子線またはX線用ネガ型化学増幅型レジスト用ベース樹脂として用いられている（例えば、特開2001-337452号公報参照）。また、電子線またはX線照射用ネガ型化学増幅型レジスト用ベース樹脂としては、例えば、パラ位に水酸基を有し、オルト位にアルコキシル基を有するp-ヒドロキシスチレンを単量体単位として含む樹脂（例えば、特開2001-114825号公報参照）、一般式（4）：



（式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。）

で表される構造単位を含むアルカリ可溶性樹脂（例えば、特開2001-174994号公報参照）、側鎖にベンゼン環、ビフェニル環、ターフェニル環、あるいはナフタレン環、アンスラセン環などの縮合環を有し、これらの環がフェノール性水酸基やアルコキシ基により置換されている繰返し単位を含むアルカリ可溶性樹脂（例えば、特開2001-174995号公報参照）、フェノール性水酸基が部分的に、アルキルエーテル化、アリールエーテル化、アルケニルエーテル化されたポリビニルフェノールあるいは水素添加ポリビニルフェノールなどのアルカリ可溶性樹脂（例えば、特開2001-242625号公報参照）、一般式（5）：



(式中、 $\text{R}_1$  は水素原子などを、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  は水素原子、置換基を有  
 していても良いアルキル基などを、 $\text{A}$  は単結合、アルキレン、 $\text{---O---}$ 、  
 5  $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---COOR---}$ 、 $\text{---OCOR---}$ 、 $\text{---CONHR---}$  ( $\text{R}$  は単結合  
 または連結基) などの結合を、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を表す。) で表される繰  
 り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂 (例えば、特開 2001-33  
 7452 号公報参照) が挙げられる。

また、化学増幅型ポジ型およびネガ型フォトレジストに用いられる光  
 10 酸発生剤としては、イオン性のオニウム塩、特にヘキサフルオロアンチ  
 モネートおよびトリフルオロメタンスルフォネート (例えば、米国特許  
 第 5,569,784 号明細書参照)、または脂肪族性／芳香族性スルフォ  
 ネート (例えば、米国特許第 5,624,787 号明細書参照) などのよ  
 うな強い非親核性陰イオンとのヨードニウム塩またはスルフォニウム塩  
 15 (例えば、米国特許第 4,058,400 号明細書、米国特許第 4,933,  
 377 号明細書参照) などが報告されている。また、ある種のハロゲン  
 化水素を発生する光酸発生剤がネガ型フォトレジストに有効であること  
 (例えば、米国特許第 5,599,949 号明細書参照) も提案されてい  
 る。さらに、「放射線照射により沸点が 150℃ 以上のカルボン酸を発生  
 20 する化合物」と「カルボン酸以外の酸を発生する化合物」との組み合わ

せからなる光酸発生剤を用いること（例えば、特開平 1 1 - 1 2 5 9 0 7 号公報参照）も提案されている。

このように、化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、ベース樹脂、光酸発生剤、更には架橋剤等の観点から数多くの改良が行われ、実用化されてきた。

しかしながら、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、それに伴い高解像力が要求されるようになってくると、特にクォーターミクロン以下の微細パターンにおいて、現像時にパターン間のレジストが除去されず残留することにより生じると考えられているマイクロブリッジの発生などを含めてのパターン欠陥が大きな問題となってきた。このようなパターン欠陥が生ずると、設計通りのパターンを得ることができないばかりでなく、実用に供される優れたパターン形状を得ることができなくなり、半導体製造等の製造プロセスにおいて非常に低い歩留まりを招くこととなり重要な解決課題となっている。

上記パターン欠陥の問題は、最近の微細化、特に  $0.2\ \mu\text{m}$  以下のパターン形成において顕在化してきた問題であり、これまでこれらの課題を解決する手段として具体的に挙げられたものがなかったのが実状である。

上記のような状況に鑑み、本発明は、半導体製造等に用いられる化学増幅型フォトレジストで良好な感度および解像力を有すると共に、パターン形状が優れ、プロセス裕度、プロセス安定性に優れ、特に微細パターンにおけるマイクロブリッジ等のパターン欠陥の少ない化学増幅型感放射線性樹脂組成物およびその製造法並びにそれを用いた半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、半導体装置などの製造の際にフォトレジストとして有用な化学増幅型感放射線性樹脂組成物において、(イ) 多角光散乱 (Multi Angle Laser Light Scattering ; 以下「M A L S」ということがある) 検出器を用いたゲル透過クロマトグラフィー (G P C) 法、すなわち多角光散乱法 (M A L S 法) によるゲル透過クロマトグラフィー法により求めたポリスチレン換算重量平均分子量が 1 0 0 万以上である超高分子量成分の含有量を、組成物中所定量以下とするか、(ロ) 化学増幅型感放射線製樹脂組成物を構成するベース樹脂として、前記方法により求めたポリスチレン換算重量平均分子量が 1 0 0 万以上の超高分子量成分が所定量以下である樹脂を用い、前記 (イ) の化学増幅型感放射線性樹脂組成物を形成するか、(ハ) ベース樹脂の原料となるアルカリ可溶性樹脂として、前記方法で求めたポリスチレン換算重量平均分子量が 1 0 0 万以上の超高分子量成分が所定量以下の樹脂を用い、この樹脂から製造された酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂をベース樹脂として用いて前記 (イ) の化学増幅型感放射線性樹脂組成物を形成することにより、また (ニ) ベース樹脂あるいはベース樹脂の原料樹脂の超高分子量体量を M A L S 法によるゲル透過クロマトグラフィー (G P C) 法により求めて、前記超高分子量体量が所定量以下のものを選別して使用することにより上記目的を達成し得ることを見出し、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、少なくとも (1) アルカリ可溶性樹脂あるいは酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であるベース樹脂、(2) 放射線の照射により酸を発生する光酸発生剤および (3) 溶剤を含有する化学増幅型感放射線性樹脂組成物において、前記アルカリ可溶性樹脂あるいは酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂の重量平均分子量のポリスチレン換算

値が100万以上の超高分子量成分が、MAL S法によるゲル透過クロマトグラフィー法により求めて当該組成物中に0.2ppm以下であることを特徴とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物に関する。

5       また、本発明は、上記化学増幅型感放射線性樹脂組成物において、前記ベース樹脂あるいは酸解離性保護基で保護される前のアルカリ可溶性樹脂は、ポリスチレン換算重量平均分子量が100万以上の超高分子量成分が、MAL S法によるゲル透過クロマトグラフィー法により求めて樹脂成分中に1ppm以下であることを特徴とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物に関する。

10       更に、本発明は、上記各化学増幅型感放射線性樹脂組成物の製造において、ポリスチレン換算重量平均分子量が100万以上の超高分子量成分をMAL S法によるゲル透過クロマトグラフィー法により求めて除去する工程を含む化学増幅型感放射線性樹脂組成物の製造法に関する。

15       また、本発明は、被加工対象上に化学増幅型感放射線性樹脂組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成し、前記フォトレジスト膜を所望形状に加工する工程と、前記により得られたレジストパターンをマスクとして前記被加工対象をエッチングする工程とを含み、前記レジストは、少なくとも（1）アルカリ可溶性樹脂あるいは酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であるベース樹脂、（2）放射  
20       線の照射により酸を発生する光酸発生剤および（3）溶剤を含有する化学増幅型感放射線性樹脂組成物であり、前記アルカリ可溶性樹脂あるいは酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂の重量平均分子量のポリスチレン換算値が100万以上の超高分子量成分が、MAL S法によるゲル透過クロマトグラフィー（GPC）法により求めて当該組成物中に0.2ppm以下であることを特徴とする半  
25       導体装置の製造方法に関する。

また、本発明は、上記半導体装置の製造方法において、前記化学増幅型感放射線性樹脂組成物の前記ベース樹脂あるいは酸解離性保護基で保護される前のアルカリ可溶性樹脂が、ポリスチレン換算重量平均分子量が100万以上の超高分子量成分が、MALS法によるゲル透過クロマトグラフィー（GPC）法により求めて樹脂成分中に1ppm以下のものからなることを特徴とする半導体装置の製造方法に関する。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物を用いて、凹状パターンを形成する例を示す概略断面図である。

第2図は、本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物を用いて、凸状パターンを形成する例を示す概略断面図である。

第3図は、欠陥のないパターンの上面観察SEM写真を示す図である。

第4図は、パターン欠陥であるマイクロブリッジが形成されたパターンのTilt-SEM写真を示す図である。

なお、図中、1はシリコン半導体基板、2は被加工対象、3，13はフォトリソ膜、4，14はレジストマスク、4aは溝状パターン、5は溝、11はゲート絶縁膜、12は多結晶シリコン膜、5はゲート電極、16はソース／ドレインである。

#### 発明の詳細な説明

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物においては、ベース樹脂として、アルカリ可溶性樹脂、あるいは酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であって、該酸解離性保護基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が用いられる。これらベース樹脂

脂としては、本明細書において従来技術として既に例示した化学増幅型感放射線性樹脂組成物を含め、従来化学増幅型感放射線性樹脂組成物のベース樹脂として用いられているアルカリ可溶性樹脂、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂のいずれのものをも用いることができる。

これらベース樹脂のうち、化学増幅型ポジ型感放射性樹脂組成物で用いられる酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性または難溶性樹脂としては、例えば、酸解離性保護基でアルカリ可溶性樹脂が部分的に保護されたものが挙げられる。このような酸解離性保護基でアルカリ可溶性樹脂が部分的に保護されたアルカリ不溶性または難溶性樹脂の例としては、代表的には、(i) (a) ヒドロキシスチレン類の単独重合体またはこれと他のモノマーとの共重合体あるいはフェノール樹脂と、(b) ビニルエーテル化合物あるいはジアルキルジカルボナート（アルキル基の炭素数は1～5である。）との反応生成物、(ii) ヒドロキシスチレン類とビニルエーテル化合物あるいはジアルキルジカルボナート（アルキル基の炭素数は1～5である。）との反応生成物の単一重合体あるいはこれと他のモノマーとの共重合体、あるいは(iii) これら保護基により保護された基を有する単一重合体あるいは共重合体の保護基の一部を必要に応じ酸により解離させたものが挙げられる。

これら重合体を製造するために用いられるヒドロキシスチレン類としては、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレンおよび2-ヒドロキシスチレンが好ましいものである。これら4-、3-、または2-ヒドロキシスチレンは、上記のように単独重合によりポリ（4-ヒドロキシスチレン）、ポリ（3-ヒドロキシスチレン）およびポリ（2-ヒドロキシスチレン）とされるか、または、4-、3-、または2-ヒドロキシスチレンが他のモノマーと共重合され、二元あるいは三元共重合



体などとされた後保護基が導入されるか、あるいはこれらと他のモノマーとを共重合することによりアルカリ不溶性の樹脂とされる。さらには、このようにして製造された保護基を有するアルカリ不溶性樹脂の保護基の一部を酸により解離させて製造してもよい。

- 5       上記共重合体を製造するために用いられるヒドロキシスチレン類と共重合される他のモノマーとしては、例えばスチレン、4-、3-または2-アセトキシスチレン、4-、3-または2-アルコキシスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-、3-または2-アルキルスチレン、3-アルキル-4-ヒドロキシスチレン、3, 5-ジアルキル-4-ヒドロキシスチレン、4-、3-または2-クロロスチレン、3-クロロ-4-ヒドロキシスチレン、3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシスチレン、3-ブロモ-4-ヒドロキシスチレン、3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシスチレン、ビニルベンジルクロライド、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルアニリン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸エステル類、N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、4-または2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルラクタム、9-ビニルカルバゾール、アクリル酸とアクリル酸エステルおよびそれらの誘導体、メタクリル酸とメタクリル酸エステルおよびそれらの誘導体、例えばメチルメタクリレートとその誘導体、メタクリルアミドとその誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4-ビニルフェノキシ酢酸とその誘導体、例えば4-ビニルフェノキシ酢酸エステル類、マレイミドとその誘導体、N-ヒドロキシマレイミドとその誘導体、無水マレイン酸、マレイン酸またはフマル酸とその誘導体、例えばマレイン酸またはフマル酸エステル、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、またはビニルノルボルネンとその誘導体等が挙げられる。
- 10  
15  
20  
25

さらに、他のモノマーの好ましい例としては、イソプロペニルフェノール、プロペニルフェノール、(4-ヒドロキシフェニル)アクリレートまたはメタクリレート、(3-ヒドロキシフェニル)アクリレートまたはメタクリレート、(2-ヒドロキシフェニル)アクリレートまたはメタクリレート、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシベンジル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシベンジル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシベンジル)アクリルアミドまたはメタクリルアミド、3-(2-ヒドロキシヘキサフルオロプロピル-2)ースチレン、4-(2-ヒドロキシヘキサフルオロプロピル-2)ースチレンなどが挙げられる。

また、酸解離性保護基で保護される前のアルカリ可溶性樹脂としては、上記ヒドロキシスチレン類の単独重合体またはこれと他のモノマーとの共重合体あるいはフェノール樹脂以外にも、上記他のモノマーとして挙げられたモノマーの中で側鎖にあるいは側鎖としてフェノール性の水酸基あるいはカルボキシル基を有するビニルモノマーの単独重合体またはこれと側鎖にフェノール性の水酸基あるいはカルボキシル基を有しないビニルモノマーとの共重合体が用いられてもよい。

アルカリ可溶性を与える基を変成して酸により解離し得る保護基を形成するビニルエーテル化合物としては、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル等が好ましいものとして挙げられる。これらビニルエーテル化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

また、アルカリ可溶性を与える基を変成して酸により解離し得る保護

基を形成する化合物であるジアルキルカルボナートとしては、例えばジ-tert-ブチルジカルボナートが好ましい化合物として挙げられる。

5       なお、酸解離性保護基としては、上記例示された具体例を含め、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニルおよびtert-ブトキシカルボニルメチルのような3級炭素が酸素原子に結合する基：テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル、1-メトキシエチル、1-エトキシエチル、1-(2-メチルプロポキシ)エチル、1-(2-メトキシエトキシ)エチル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルおよび  
10       1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルのようなアセタール型の基：3-オキシシクロヘキシル、4-メチルテトラヒドロ-2-ピロン-4-イルおよび2-メチル-2-アダマンチルのような非芳香族環状化合物の残基など種々のものを挙げることができる。これらは単に酸解離性保護基の具体例を例示したに過ぎないもので、  
15       本発明において用いられる酸解離性保護基含有樹脂の酸解離性保護基がこれら具体的に例示されたものに限定されるものではない。

また、本発明の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、前記酸解離性保護基で保護される前のアルカリ可溶性樹脂と同様なものが好ましいものとして挙げられる。

20       上記ベース樹脂として用いられるアルカリ可溶性樹脂、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、および酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂を製造するための原料となるアルカリ可溶性樹脂は、多角度光散乱(MALS)検出器により検出されるポリスチレン換算重量平均分子量が1  
25       00万以上の超高分子量成分が樹脂成分中1ppm以下であることは必ずしも必要ではないが、1ppm以下であることが好ましく、より好ま

しくは0.1 ppm以下、さらに好ましくは0.01 ppm以下である。

このような好ましい特性を有する樹脂は、従来化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物で用いられている、アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ可溶性を与える基が酸により開裂できる保護基により部分的に保護され

5 ているアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂の中から、例えば、ポリスチレン換算重量平均分子量が100万以上の超高分子量成分を、MALS検出器を用いたゲル透過クロマトグラフィー（GPC）法により求めて選別して取得してもよいし、前記樹脂を溶剤抽出法、濾過分離法、溶剤洗浄法など公知の方法を用いて調製し、重量平均分子量が10  
10 0万以上の超高分子量成分の樹脂中の含有率が上記所定値以下となるようなものをMALS法によるゲル透過クロマトグラフィー（GPC）法により求めて選別して取得してもよい。

一方、光酸発生剤は、放射線により酸を発生する化合物であり、光酸発生剤の例としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾメタン  
15 化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物などをはじめとし、従来例えば化学増幅型感放射線性樹脂組成物における光酸発生剤として用いられているもののいずれのものであってもよい。これら光酸発生剤の好ましいものとしては、オニウム塩では、例えばトリフレートあるいはヘキサフレートとのヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アン  
20 モニウム塩、ピリジニウム塩等が、ハロゲン含有化合物では、ハロアルキル基含有炭化水素化合物あるいはハロアルキル基含有複素環式化合物、例えば、フェニルビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、メトキシフェニルビス（トリクロロメチル）－s－トリアジンなどの（トリクロロメチル）－s－トリアジン誘導体や、トリブロモネオペン  
25 チルアルコール、ヘキサブロモヘキサンなどの臭素化化合物、ヘキサヨードヘキサンなどのヨウ素化合物などが挙げられる。また、ジアゾメタ

ン化合物では、例えばビス（トリフルオロメチルスルホニウム）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニウム）ジアゾメタンなどが挙げられる。スルホン化合物では、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホン等が、スルホン酸化合物では、アルキル（ $C_{1\sim12}$ ）スルホン酸エステル、ハロアルキル（ $C_{1\sim12}$ ）スルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナート等が挙げられる。

これらの光酸発生剤は、単独でまたは2種以上混合して使用することができ、その配合量は、アルカリ不溶あるいは難溶性樹脂100重量部当たり、通常0.1～10重量部、好ましくは、0.5～5.0重量部である。

さらに、本発明の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物においてアルカリ可溶性樹脂が用いられる場合には、溶解抑止剤が共に用いられる。また、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が用いられる場合においても、必要であれば、溶解抑止剤が用いられる。この溶解抑止剤としては、例えばフェノール系化合物のフェノール性水酸基を酸の作用により解裂する基で保護した化合物が挙げられる。溶解抑止剤は、光酸発生剤から生成された酸により保護基が解裂される前にはアルカリ現像液に対し不溶性または難溶性であるが、保護基が解裂した後にはアルカリ現像液に可溶性、すなわちアルカリ可溶性となる化合物である。この溶解抑止剤は、保護基の解裂前にはアルカリ可溶性樹脂に対し溶解抑止能を有するが、酸の作用により解裂した後はこのような能力を消失し、通常溶解促進剤として作用する。溶解抑止剤の酸の作用により解裂する基としては、例えば、上記酸解離性保護基として挙げられた、tert-ブトキシカルボニル基などが挙げられる。溶解抑止剤の具体例としては、例えば、2,2-ビス（4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル）プロパン、ビス（4-tert-

ブトキシカルボニルオキシフェニル) スルホン、3, 5-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)-1, 1, 3-トリメチルインダン等が挙げられる。

また、本発明の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物には、添加剤  
5 として塩基性化合物を配合することが好ましい。この塩基性化合物は、  
露光により光酸発生剤から生じた酸のレジスト膜中における拡散現象を  
制御し、解像度を向上させたり、露光裕度等を向上させることができる。  
このような塩基性化合物としては、第1級、第2級または第3級の脂肪  
族アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、アルキル基またはアリ  
10 ール基などを有する窒素化合物、アミド基またはイミド基含有化合物等  
が挙げられる。

他方、本発明の化学増幅型ネガ型感放射線性樹脂組成物は、それ自体  
アルカリ可溶性である樹脂(アルカリ可溶性樹脂)、光酸発生剤、および  
該アルカリ可溶性樹脂が酸感応型自己架橋性樹脂でない場合においては  
15 架橋剤を含む。化学増幅型ネガ型感放射線性樹脂組成物においては、光  
酸発生剤から生じた酸によって、前記自己架橋性樹脂が架橋されるか、  
架橋剤によってアルカリ可溶性樹脂が架橋されることにより、放射線照  
射部がアルカリ現像液に対し不溶性とされる。

上記化学増幅型ネガ型感放射線性樹脂組成物で用いられるアルカリ可  
20 溶性樹脂および光酸発生剤としては、先に化学増幅型ポジ型感放射線性  
樹脂組成物において例示したものと同様のものが好ましいものとして挙  
げられる。また架橋剤は、放射線照射部で発生した酸の作用を受けてア  
ルカリ可溶性樹脂を架橋させ、硬化させるものであればよく、特に限定  
されるものではないが、メラミン系、ベンゾグアナミン系、尿素系など  
25 の種々の架橋剤、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ペンタメチロー  
ルメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミ

ン、ペンタメトキシメチルメラミンおよびテトラメトキシメチルメラミンのようなメチロール化メラミンまたはそのアルキルエーテル体、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミンおよびトリメトキシメチルベンゾグアナミンのようなメチロール化ベンゾグアナミンまたはそのアルキルエーテル体、N，N－ジメチロール尿素またはそのジアルキルエーテル体、3，5－ビス（ヒドロキシメチル）ペルヒドロ－1，3，5－オキサジアジーン－4－オン（ジメチロールウロン）またはそのアルキルエーテル体、テトラメチロールグリオキサールジウレインまたはそのテトラメチルエーテル体、2，6－ビス（ヒドロキシメチル）4－メチルフェノールまたはそのアルキルエーテル体、4－tert－ブチル－2，6－ビス（ヒドロキシメチル）フェノールまたはそのアルキルエーテル体、5－エチル－1，3－ビス（ヒドロキシメチル）ペルヒドロ－1，3，5－トリアジーン－2－オン（N－エチルジメチロールトリアゾン）またはそのアルキルエーテル体などが好ましいものとして挙げられる。また、アルコキシアルキル化メラミン樹脂やアルコキシアルキル化尿素樹脂などのアルコキシアルキル化アミノ樹脂、例えばメトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂なども好ましいものである。

これら架橋剤は、単独でまたは2種以上混合して使用でき、その配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常2～50重量部、好ましくは、5～30重量部である。

本発明においては、化学増幅型感放射性樹脂組成物を構成する、アルカリ可溶性樹脂、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはア

ルカリ難溶性の樹脂、光酸発生剤、溶解抑止剤、架橋剤および以下に記載する任意成分である添加剤等は、溶剤に溶解されて、化学増幅型感放射線性樹脂組成物として用いられる。本発明において用いられる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を好ましいものとして挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、ヘキサメチルジシラザン、クロロメチルシラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本



インキ化学工業社製)、スルフロン(商品名、旭硝子社製)、および有機シロキサン界面活性剤、例えばK P 3 4 1(商品名、信越化学工業社製)などが挙げられる。

また、本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、M A L S法による  
5 ギル透過クロマトグラフィー法により求めた重量平均分子量がポリスチレン換算値で1 0 0万以上である超高分子量成分の組成物中での含有量が、0 . 2 p p m以下であり、好ましくは0 . 0 2 p p m、より好ましくは0 . 0 0 2 p p m以下である。本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物を製造するためには、上記したように、ベース樹脂自身あるいは  
10 は酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂を製造するために用いられるアルカリ可溶性樹脂として、M A L S法によるギル透過クロマトグラフィー(G P C)法により求めた重量平均分子量がポリスチレン換算値で1 0 0万以上の超高分子量である成分の樹脂中の含有量が1 p p m以下のものを用いることが好ましい。すなわ  
15 ち、前記超高分子量成分の樹脂中の含有量が1 p p m以下のものを用いる場合、組成物中での該超高分子量成分の含有率が0 . 2 p p m以下の感放射線性樹脂組成物が直接得られるか、若しくは得られた感放射線性樹脂組成物の該超高分子量成分の含有率が0 . 2 p p m以上となった場合においても、感放射線性樹脂組成物を濾過するなどの方法で、簡便かつ  
20 短時間の処理により超高分子量成分を分別でき、組成物中での該超高分子量の含有量を0 . 2 p p m以下に容易に調製可能となる。このようにして得られた組成物について、組成物中の超高分子量成分量が0 . 2 p p m以下になっていることをM A L S法によるギル透過クロマトグラフィー(G P C)法により確認し、本発明の感放射線性樹脂組成物として選別し、  
25 使用される。また、ベース樹脂として前記超高分子量成分の含有量が樹脂中1 p p m以上のものを用いる場合には、組成物とした段

階で組成物中の前記超高分子量成分の含有量を 0.2 ppm 以下になるよう調製することが必要とされることが多いが、この際にも得られた感放射線性樹脂組成物を濾過分離法などを利用して前記超高分子量成分を分離し、組成物中の前記超高分子量成分の含有量を前記所定範囲となるよう調製、選別してやればよい。

なお、アルカリ可溶性樹脂、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂、光酸発生剤、溶解抑止剤、架橋剤、任意成分である添加剤等については、更に必要であれば、先行技術として例示した文献などを参照されたい。

本発明においては、ポジ型あるいはネガ型化学増幅型感放射線性樹脂組成物中のベース樹脂のポリスチレン換算値が重量平均分子量で 100 万以上の超高分子量成分が、多角光散乱法によるゲル透過クロマトグラフィー法により求めて当該組成物中に 0.2 ppm 以下であればよく、この要件を満たせばベース樹脂として従来知られたアルカリ可溶性樹脂、酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であれば、樹脂の種類を問わず、何れのものであっても使用でき、また該組成物は、紫外線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザーなどの遠紫外線、X線、電子線照射用の何れのものであってもよい。

以下では、上記本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物を用い、露光光源としてKrFエキシマレーザーを用いての半導体装置の製造方法を一例としてあげて、半導体装置の製造方法を、図を参照しつつ更に詳細に説明する。

第 1 図に、本発明の化学増幅型ポジ型放射線性樹脂組成物を用いて基板上の被加工対象上に凹状の溝状レジストパターンを形成する方法を示す。まず、シリコンウエハ等のシリコン半導体基板 1 上に多結晶シリコ

ン膜などの導電膜やシリコン酸化膜等の絶縁膜等の被加工対象 2 を形成し、この被加工対象上に本発明の化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を回転塗布し、必要に応じプリベーク（例えば、ベーク温度：70～150℃で1分程度）を行ってフォトレジスト膜 3 を形成する（第1図（a））。次いで、図示されていないが、フォトレジスト膜 3 にレチクルなどの露光用マスクを介し、KrFエキシマレーザーを露光光源として用いてパターン露光を行う。露光後、必要に応じポストエクスポージャーベーク（PEB）を行った（例えば、ベーク温度：50～150℃）後、現像し、必要であれば現像後ベークを行い（例えば、ベーク温度：60～120℃）、溝状パターン 4 a を有するレジストマスク 4 を形成する（第1図（b））。そして、レジストマスク 4 を用いて被加工対象 2 をドライエッチングし、溝状パターン 4 a に倣った幅 0.2 μm 以下、ここでは 0.15 μm の溝 5 を形成する（第1図（c））。

また、第2図に被加工対象に凸状パターンとしてゲート電極を形成する方法を示す。まず、シリコン半導体基板 1 上に薄いシリコン酸化膜からなるゲート絶縁膜 1 1 を形成した後、被加工対象である多結晶シリコン膜 1 2 を形成し、この多結晶シリコン膜 1 2 上に上記した本発明の化学増幅型ネガ型感放射線性樹脂組成物を回転塗布し、必要に応じプリベークしてネガ型のフォトレジスト膜 1 3 を形成する（第2図（a））。次いで、マスクを通して露光した後現像し、必要に応じPEBを行うことにより電極形状のレジストマスク 1 4 を形成する（第2図（b））。更にこのレジストマスク 1 4 を用いて多結晶シリコン膜 1 2 およびゲート絶縁膜 1 1 をドライエッチングし、レジストマスク 1 4 の形状に倣ったゲート長が 0.2 μm 以下、ここでは 0.15 μm のゲート電極 1 5 を形成する（第2図（c））。MOSトランジスタであれば、レジストマスクを灰化处理等により除去した後、不純物イオンの打ち込みを行い、ソー

ス・ドレイン領域 16 を形成する（第 2 図（d））。このゲート電極を形成する際には、ゲート電極とともにゲート電極に電圧を印加するための配線が同時に形成されてもよい。

上記例では、感放射線性樹脂組成物の塗布法としてスピコート法が  
5 用いられたが、感放射線性樹脂組成物の塗布は前記スピコート法に限られるものでなく、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸漬塗布法など従来公知の塗布法が用いられてもよい。また、被加工対象 2 としては、シリコン膜、酸化シリコン膜が例示されたが、例えば、アルミニウム、モリブデン、クロムなどの金属膜、ITO などの金属酸化  
10 膜、リンシリケートガラス（PSG）のような絶縁膜など、半導体装置において用いられる他の膜が被加工対象膜とされてもよい。シリコン膜も多結晶シリコン膜に限られず、アモルファスシリコン膜、単結晶シリコン膜であってもよく、これらシリコン膜がさらに不純物イオンを含むものであってもよい。更に、本発明の半導体装置を製造する方法におい  
15 ては、レジストパターンの形成は上記例示されたものに限られず、従来公知のフォトリソグラフィ法のいずれのものが用いられてもよい。例えば、露光光源としては、KrF エキシマレーザーの他、ArF エキシマレーザー、F<sub>2</sub> エキシマレーザー光などの遠紫外線、紫外線、X 線、電子線などによってもよいし、使用するマスク、露光法、現像法、現像  
20 剤、プリベーク条件、PEB 条件なども、従来公知の方法あるいは材料によってもよい。また、エッチング法も上記ドライエッチングに替えてウエットエッチングが採用されてもよいし、半導体製造工程も従来公知の方法のいずれが採用されてもよい。本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、半導体装置の形成においてフォトリソグラフィ技術が用  
25 いられる全ての部位におけるエッチングレジスト、イオン注入マスク等として用いることができ、したがって本発明の半導体装置の製造方法に

より、例えば、半導体のソース・ドレイン領域、ゲート電極、ソース・ドレイン電極のコンタクトホール、トレンチ、メタル配線など、半導体装置の種々の部位の形成ができる。したがって、形成されるレジストパターンも上記凹状あるいは凸状細線形状の他、凹あるいは凸状の面状、  
5   ホール状など任意所望の形状のパターンとされてもよいし、さらにメタル配線を形成する際には配線形状とされてもよい。

発明を実施するための最良の態様

本発明を以下の実施例で説明するが、本発明は、いかなる意味においてもこれら実施例に限定されるものではない。  
10

#### 実施例 1

##### 多角光散乱検出器による樹脂の超高分子量成分量測定

ポリヒドロキシスチレン（以下「PHS」という）5.00gをジメチルホルムアミド（以下「DMF」という）に溶解し100gとする。  
15   このPHSのDMF 5wt%溶液を、臭化リチウムを5ミリモル/L溶解したDMFを溶離液とするGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により分子量に応じた分離を行い、多角光散乱検出器により超高分子量成分を検出する。ピーク面積を求め、ポリスチレンスタンダード面積との比較により濃度を算出する。

20   なお、以下では、GPCにより分子量に応じた分離を行い、多角光散乱検出器により超高分子量成分を検出し、濃度を算出する方法を指して、単に「MALS法」ということがある。

##### 原料樹脂の準備

超高分子量成分を50ppm含むPHSを通常の濾過分離法を用い超  
25   高分子量成分を1ppm以下にしたものを原料として用意した。

##### 感放射線性樹脂組成物の調製

上記 P H S を原料として用い、触媒としてカンファースルホン酸を用いてエチルビニルエーテルにより水酸基を保護し、その後更にジメチルアミノピリジンを触媒としてジ- t -ブチルジカルボナートで水酸基を保護したポリ [ p - ( 1 - エトキシエトキシ ) スチレン - p - t - ブトキシカルボニル - p - ヒドロキシスチレン ] を M A L S 法にて超高分子量体成分が 3 p p m 以下であることを確認して、その固形分 1 0 0 g に対して、トリフェニルスルフォニルトリフレート 0 . 5 6 7 g 、ビスシクロヘキシルスルフォニルジアゾメタン 3 . 0 g 、 0 . 1 ミリモル / g のトリフェニルスルフォニウムアセテート ( T P S A ) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( P G M E A ) 溶液 7 . 9 g 、ジシクロヘキシルメチルアミン 0 . 0 4 g 、 N , N - ジメチルアセトアミド 4 . 0 g 、メガファック ( 商品名 : レジストの塗布時の成膜、基板との親和性改良剤 ) 0 . 0 6 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( P G M E A ) により、固形分の比率を 1 2 . 0 % に調整して感放射線性樹脂組成物を得た。この組成物は M A L S 法にて超高分子量体成分量が 0 . 2 p p m 以下になったことを確認できるまで濾過分離を行うことにより調製を行った。

#### 感放射線性樹脂組成物の超高分子量成分量の測定 (濃縮 M A L S 法)

上記で得た感放射線性樹脂組成物 A 2 0 0 g を、直径 4 7 m m 、孔径 0 . 0 5  $\mu$  m の超高分子量ポリエチレン製フィルターにて濾過した後、このフィルターを D M F 5 g に浸してサンプル溶液とする。これを上記「多角光散乱検出器による樹脂の超高分子量成分量測定」と同様の方法で測定し、感放射線性樹脂組成物中の超高分子量成分量を得た。この際、フィルターによる超高分子量成分の回収効率は 1 0 % として算出した。得られた超高分子量成分量は 0 . 2 p p m であった。

なお、上記において、G P C の測定は、装置としてウォーターズ社の

ミレニアムシステム（999ポンプ、410RI検出器、700オートサンプラー、解析ソフト（ソフト名：ミレニアム）搭載コンピューター）を用い、またカラムとして昭和電工社のShodex KD-806Mを2本直列につないだものを用いて行った。

- 5        また、多角光散乱検出器による測定は、検出器としてWyatt Technology社のDAWN EOSを用いて行った。

#### レジスト画像の形成

- 上記超高分子量成分量が0.2ppmの感放射線性樹脂組成物を半導体基板であるポリシリコンウエハー上に回転塗布し、90℃で90秒間  
10        ダイレクトホットプレートによりベークして、0.450 $\mu$ mの膜厚の  
フォトレジスト膜を形成した。さらにこのフォトレジスト膜上に反射防  
止膜として水溶性有機膜を44nmの膜厚に塗布形成した。このレジス  
ト膜を248.4nm KrFエキシマレーザー光により、ハーフト  
ンフェーズシフトマスクを介し選択的に露光し、120℃で90秒間ダ  
イレクトホットプレートによりポストエクスポージャーベーク(PEB)  
15        した後、アルカリ現像液（2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒ  
ドロキシド（TMAH）水溶液）で60秒間パドル現像することにより、  
ポリシリコンウエハー上にトレンチパターンを得た。

- 得られるトレンチパターンのサイズは、露光量を選択することにより  
20        マスクサイズより小さく形成する（バイアスをかける）ことによって、  
160nmに形成した。表面欠陥検査計（たとえば、KLAテンコール  
社製のKLA-2115もしくは、KLA-2135）により、基板上  
の160nmトレンチ内の欠陥数を計測したところ、8インチ基板上で  
500個と良好な結果が得られた。露光量を変化させて180nmのト  
25        レンチを形成したところ欠陥は観測されなかった。この時の欠陥のない  
溝状パターンのSEM（走査型電子顕微鏡）写真の図を第3図に、また

パターン欠陥として認識されるマイクロブリッジのSEM写真の図を第4図に示す。

#### 比較例 1

#### 感放射線性樹脂組成物の調製

- 5 超高分子量成分量が50 ppmのPHSをそのまま使用し、触媒としてカンファースルホン酸を用いてエチルビニルエーテルにより水酸基を保護し、その後更にジメチルアミノピリジンを触媒としてジ-tert-ブチルジカルボナートで水酸基を保護することによって、ポリ[p-(1-エトキシエトキシ)スチレン-p-tert-ブトキシカルボニル-p-ヒドロキシスチレン]を得た。これを組成材料として用い、組成物の濾過分離処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして、感放射線性樹脂組成物Bを調製した。
- 10

#### 感放射線性樹脂組成物の超高分子量成分量測定

- 上記感放射線性樹脂組成物Bの超高分子量成分量を実施例1と同様にして多角光散乱検出器により測定したところ、その値は2 ppmであった。
- 15

#### レジスト画像の形成

- 上記超高分子量成分2 ppmの感放射線性樹脂組成物を半導体基板であるポリシリコンウエハー上に回転塗布し、90℃で90秒間ダイレクトホットプレートによりベークして、0.450 μmの膜厚のレジスト膜を形成した。さらにレジスト膜上に反射防止膜として水溶性有機膜を44 nmの膜厚に塗布形成した。このレジスト膜を248.4 nm KrFエキシマレーザー光により、ハーフトーンフェーズシフトマスクを介し選択的に露光し、120℃で90秒間ダイレクトホットプレートによりポストエクスポージャーベーク(PEB)した後、アルカリ現像液(2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH))
- 20
- 25



水溶液) で 60 秒間パドル現像することにより、ポリシリコンウエハー上にトレンチパターンを得た。

得られるトレンチパターンのサイズは、露光量を選択することによりマスクサイズより小さく形成する(バイアスをかける)ことによって、  
5 160 nm に形成した。表面欠陥検査計により、基板上の 160 nm トレンチ内の欠陥数を計測したところ、8 インチ基板上で 7000 個の欠陥が観測された。この欠陥はトレンチサイズを 180 nm にすると 100 個に減少した。

#### 実施例 2

10 ポリ [p - (1 - エトキシエトキシ) スチレン - p - t - ブトキシカルボニル - p - ヒドロキシスチレン] の原料 PHS の超高分子量成分量が 9 ppm のものを使用すること以外は、実施例 1 と同様にして、感放射線性樹脂組成物 C を得た。得られた組成物 C の組成物中の超高分子量成分量は 0.1 ppm であった。この組成物 C を用いて、画像形成並びに  
15 160 nm トレンチパターンの欠陥数測定を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

#### 比較例 2

20 ポリ [p - (1 - エトキシエトキシ) スチレン - p - t - ブトキシカルボニル - p - ヒドロキシスチレン] の原料 PHS の超高分子量成分量が 9 ppm のものを使用すること以外は、比較例 1 と同様に行い、感放射線性樹脂組成物 D を得た。この組成物 D の組成物中の超高分子量成分量は 1 ppm であった。組成物 D を用いて、画像の形成並びに 160 nm トレンチパターンの欠陥数測定を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

#### 25 実施例 3

ポリ [p - (1 - エトキシエトキシ) スチレン - p - t - ブトキシカ

ルボニルー p - ヒドロキシスチレン] の原料 P H S として、樹脂中の超  
高分子量成分量が 0 . 2 p p m のものを使用すること以外は実施例 1 と  
同様に行い、感放射線性樹脂組成物 E を得た。組成物 E の超高分子量成  
分量は 0 . 0 1 p p m であった。組成物 E を用いて、レジスト画像の形  
5 成並びに 1 6 0 n m トレンチパターンの欠陥数測定を実施例 1 と同様に行  
った。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 4

超高分子量成分量が 0 . 2 p p m の P H S を使用し、それを原料とし  
て調製したポリ [ p - ( 1 - エトキシエトキシ) スチレン - p - t - ブ  
10 トキシカルボニルー p - ヒドロキシスチレン] を使用すること、得られ  
た組成物を濾過分離法により処理し、組成物中の超高分子量成分量が M  
A L S 法にて 0 . 0 2 p p m となるよう調製したこと以外は実施例 1 と  
同様に行い、感放射線性樹脂組成物 F を得た。組成物 F を用いて、実施  
例 1 と同様にしてレジスト画像の形成並びに 1 6 0 n m トレンチパター  
15 ンの欠陥数測定を行った。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 5

比較例 1 の感放射線性樹脂組成物 B を M A L S 法にて超高分子量体成  
分量が 1 p p m 以下になったことを確認できるまで濾過分離法により処  
理することによって感放射線性樹脂組成物 G を調製した。この組成物 G  
20 の組成物中の超高分子量成分量は 0 . 1 p p m であった。組成物 G を用  
いて、レジスト画像の形成並びに 1 6 0 n m トレンチパターンの欠陥数  
測定を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

表 1

	P H S 超高分子量成分量 ( p p m )	感放射線性樹脂組成物 超高分子量成分量 ( p p m )	欠陥数 (個/wafer)	P H S 処 理の有無
実施例 1	5 0	0 . 2	5 0 0	有り
実施例 2	9	0 . 1	2 5 0	有り
比較例 1	5 0	2	7 0 0 0	無し
比較例 2	9	1	4 0 0 0	無し
実施例 3	0 . 2	0 . 1	5	有り
実施例 4	0 . 2	0 . 0 2	1 0	無し
実施例 5	5 0	0 . 1	3 0 0	無し

5 以上のことから、本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、180nm、160nmもしくはそれ以下のトレンチサイズのパターン形成において、マイクロブリッジ等の欠陥を大幅に削減できることが分かる。

#### 発明の効果

10 以上詳述したように、本発明により、高感度、高解像度を有し、パターン形状に優れ欠陥の少ない化学増幅型感放射線性樹脂組成物およびその製造法を提供することができる。これにより、半導体等の電子部品や三次元微細構造物製造のための微細加工において、設計通りのデザインルールに従ったパターン形成を高い精度並びに高いスループットで行うことができる。

#### 15 産業上の利用の可能性

本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、半導体等の電子部品やマイクロマシンなどの三次元微細構造物を製造する際の微細加工におい

て、フォトレジストとして好適に使用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 少なくとも（１）アルカリ可溶性樹脂あるいは酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であるベース樹脂、

5      （２）放射線の照射により酸を発生する光酸発生剤および（３）溶剤を含有する化学増幅型感放射線性樹脂組成物において、前記アルカリ可溶性樹脂あるいは酸解離性保護基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂の重量平均分子量のポリスチレン換算値が１００万以上の超高分子量成分が、多角光散乱法によるゲル透過クロマトグラフィー  
10      法により求めて当該組成物中に０．２ppm以下であることを特徴とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物。

2. 請求の範囲第１項に記載の化学増幅型感放射線性樹脂組成物において、前記ベース樹脂あるいは酸解離性保護基で保護される前の原料アルカリ可溶性樹脂は、ポリスチレン換算重量平均分子量が１００万以上の  
15      超高分子量成分が、多角光散乱法によるゲル透過クロマトグラフィー法により求めて樹脂成分中に１ppm以下のものであることを特徴とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物。

3. 請求の範囲第１項または第２項に記載の化学増幅型感放射線性樹脂組成物の製造において、ポリスチレン換算重量平均分子量が１００万以上の超高分子量成分を多角光散乱法によるゲル透過クロマトグラフィー  
20      法により求めて除去する工程を含む化学増幅型感放射線性樹脂組成物の製造法。

4. 被加工対象上に化学増幅型感放射線性樹脂組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成し、前記フォトレジスト膜を所望形状に加工する工程  
25      と、

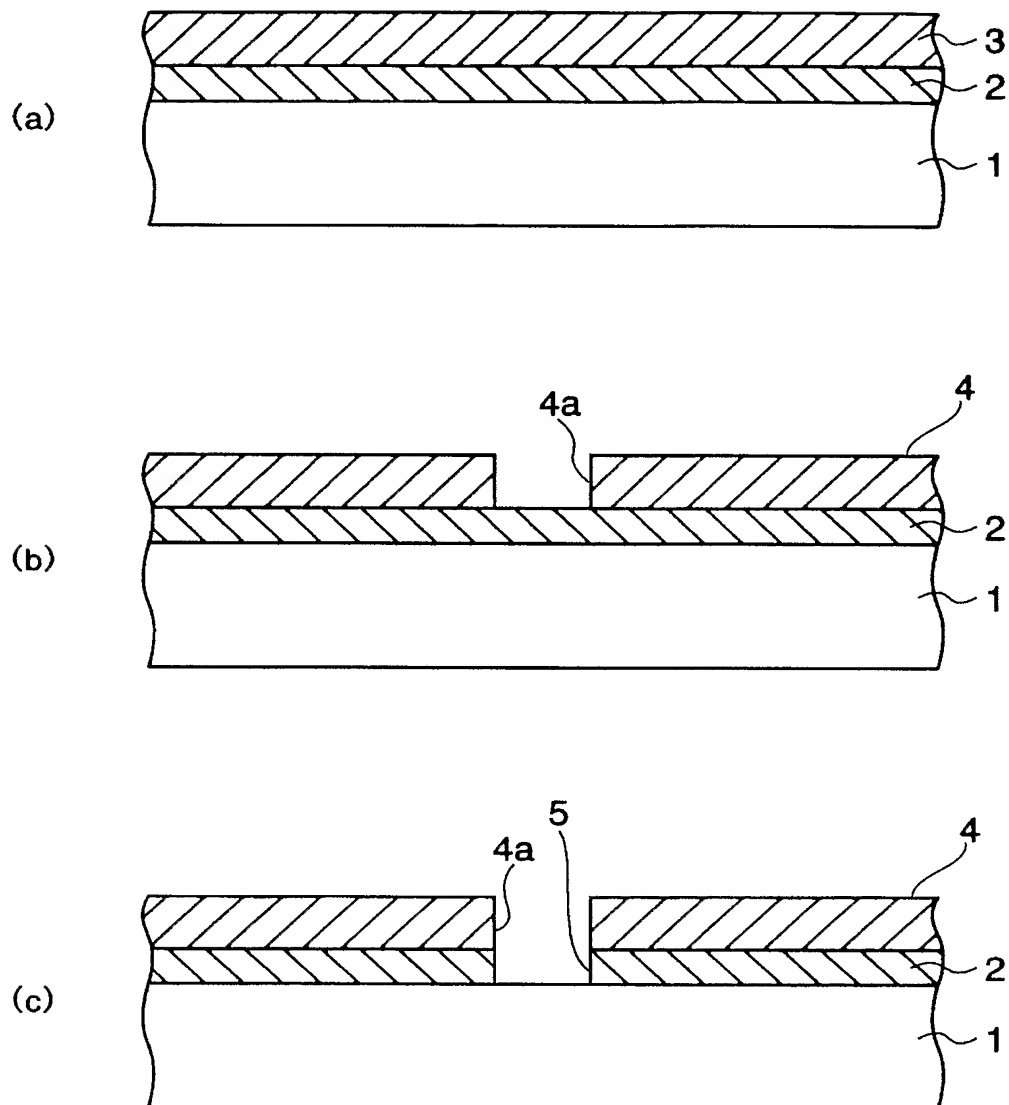
前記により得られたレジストパターンをマスクとして前記被加工対象

をエッチングする工程とを含み、

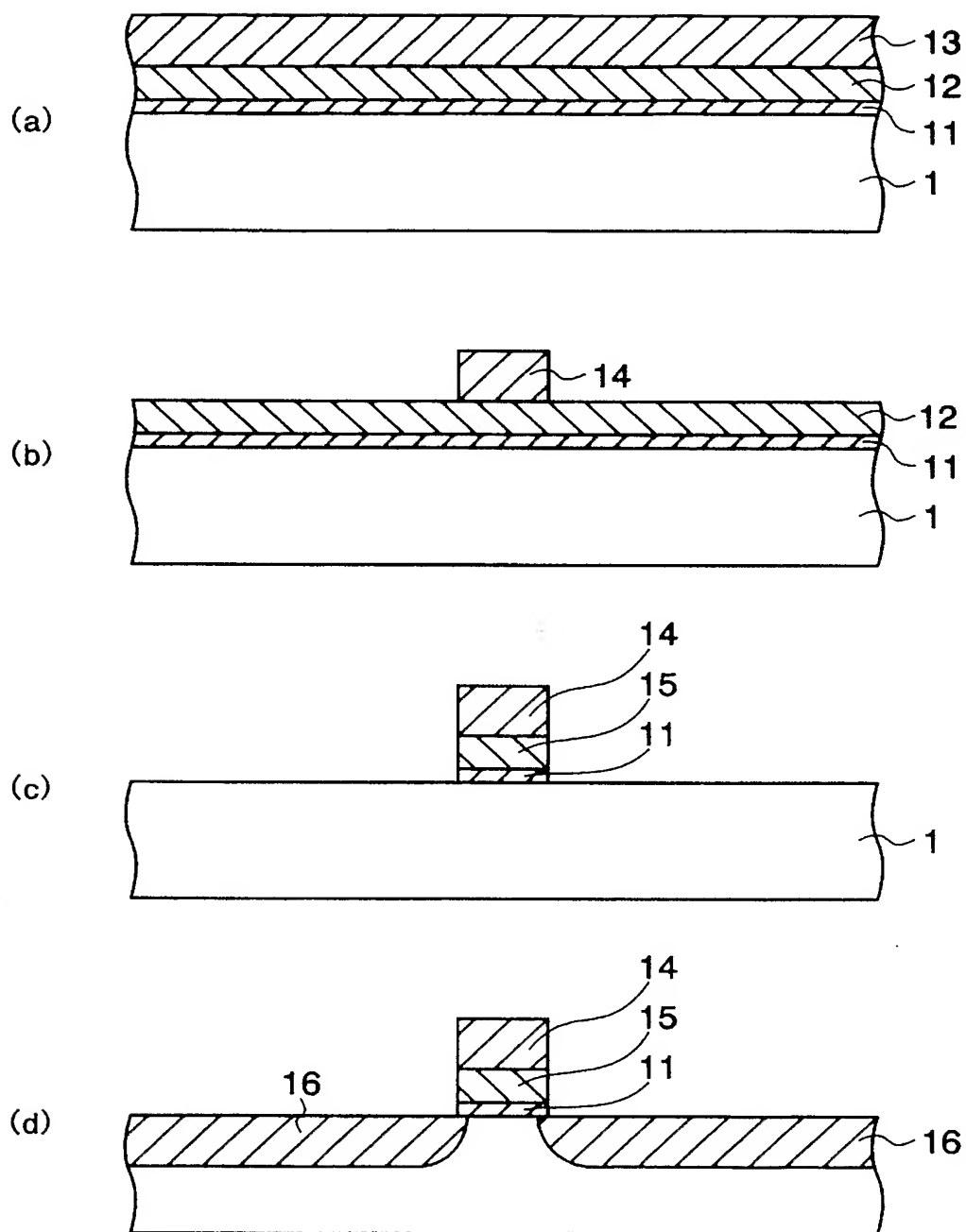
前記フォトレジスト膜を形成する化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、  
少なくとも（１）アルカリ可溶性樹脂あるいは酸解離性保護基で保護さ  
れたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であるベース樹脂、（２）  
5 放射線の照射により酸を発生する光酸発生剤および（３）溶剤を含有し、  
前記アルカリ可溶性樹脂あるいは酸解離性保護基で保護されたアルカリ  
不溶性またはアルカリ難溶性樹脂の重量平均分子量のポリスチレン換算  
値が１００万以上の超高分子量成分が、多角光散乱法によるゲル透過ク  
ロマトグラフィー法により求めて当該組成物中に０．２ｐｐｍ以下であ  
10 ることを特徴とする半導体装置の製造方法。

５．請求の範囲第４項記載の半導体装置の製造方法において、前記化学  
増幅型感放射線性樹脂組成物の前記ベース樹脂あるいは酸解離性保護基  
で保護される前の原料アルカリ可溶性樹脂は、ポリスチレン換算重量平  
均分子量が１００万以上の超高分子量成分が、多角光散乱法によるゲル  
15 透過クロマトグラフィー法により求めて樹脂成分中に１ｐｐｍ以下のも  
のからなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

第 1 図

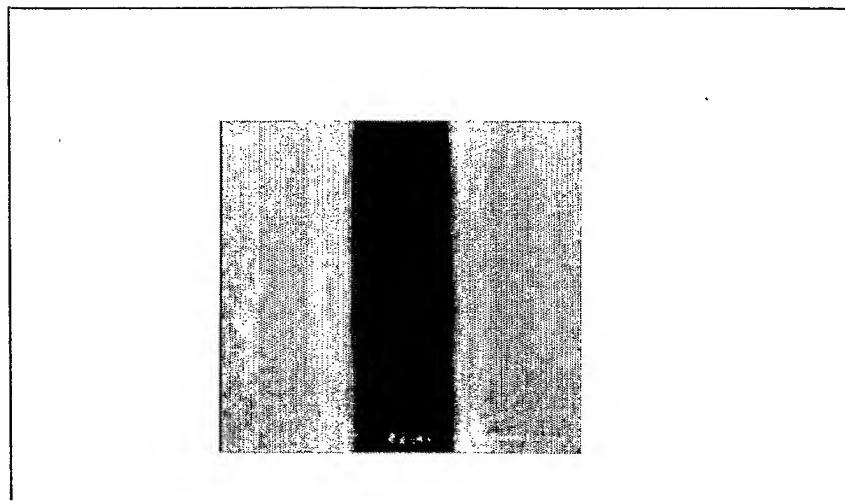


第 2 図

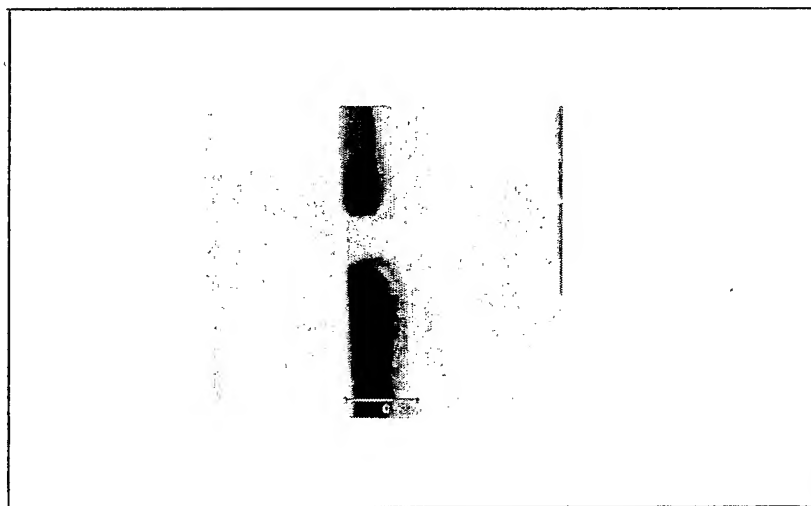




第 3 図



第 4 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/039, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/039, C08L101/00, G01N30/74-30/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-352695 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 December, 1999 (24.12.99), Claims; Par. Nos. [0002] to [0006], [0037] to [0040] (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
X Y	JP 2000-66399 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 March, 2000 (03.03.00), Claims; Par. Nos. [0023], [0051], [0063], [0066] (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
X Y	JP 2002-229190 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims; Par. Nos. [0002] to [0005], [0151], [0223] to [0228] & US 2003/0039916 A	1, 2, 4, 5 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 March, 2004 (16.03.04)	Date of mailing of the international search report 13 April, 2004 (13.04.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001203

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5972559 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Column 5, lines 33 to 46; table 1 & JP 10-20504 A Claims; Par. Nos. [0002] to [0006], [0023], [0052] to [0053]	1,2,4,5 3
X Y	JP 6-236037 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims; Par. Nos. [0012] to [0017], [0037] to [0039] (Family: none)	1,2,4,5 3
X Y	JP 6-49136 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 22 February, 1994 (22.02.94), Full text (Family: none)	1,2,4,5 3
X Y	JP 2000-267283 A (Tokyo Oka Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 September, 2000 (29.09.00), Claims; Par. Nos. [0015], [0028] to [0035] & US 6444394 B1	1,2,4,5 3
P,X P,Y	JP 2003-342434 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 03 December, 2003 (03.12.03), Claims; Par. Nos. [0027] to [0029] (Family: none)	1,2,4,5 3
Y	WO 99/42489 A2 (WATERS INVESTMENTS LTD.), 26 August, 1999 (26.08.99), Full text & JP 2003-525422 A	3
Y	WO 99/50362 A1 (AVECIA LTD.), 07 October, 1999 (07.10.99), Full text & JP 2002-509974 A	3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/039, C08L 101/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/039, C08L 101/00, G01N 30/74-30/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-352695 A (住友化学工業株式会社) 1999. 12. 24, 特許請求の範囲、段落番号0002-0006, 003 7-0040 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3
X Y	JP 2000-66399 A (三菱化学株式会社) 2000. 03. 03, 特許請求の範囲、段落番号0023, 0051, 006 3, 0066 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-229190 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.08.14, 特許請求の範囲, 段落番号0002-0005, 015 1, 0223-0228 & US 2003/0039916 A	1, 2, 4, 5 3
X Y	US 5972559 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 1999.10.26, 第5欄第33-46行, TABLE 1 & JP 10-20504 A, 特許請求の範囲, 段落番号0002-000 6, 0023, 0052-0053	1, 2, 4, 5 3
X Y	JP 6-236037 A (信越化学工業株式会社) 1994.08.23, 特許請求の範囲, 段落番号0012-0017, 0037 -0039 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3
X Y	JP 6-49136 A (信越化学工業株式会社) 1994.02.22, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3
X Y	JP 2000-267283 A (東京応化工業株式会社) 2000.09.29, 特許請求の範囲, 段落番号0015, 0028-0035 & US 6444394 B1	1, 2, 4, 5 3
PX PY	JP 2003-342434 A (新日鐵化学株式会社) 2003.12.03, 特許請求の範囲, 段落番号0027-0029 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3
Y	WO 99/42489 A2 (WATERS INVESTMENTS LIMITED) 1999.08.26, 全文 & JP 2003-525422 A	3
Y	WO 99/50362 A1 (AVECIA LIMITED) 1999.10.07, 全文 & JP 2002-509974 A	3

**DERWENT-ACC-NO:** 2004-668140**DERWENT-WEEK:** 200748*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Chemically-amplified-type radiation sensitive resin composition for manufacture of semiconductor device, contains specific base resin, photo-acid generator, and solvent

**INVENTOR:** KIMURA K; KIMURA T ; KINOSHITA Y ; MURAKAMI K ; NISHIKAWA M ; SASA T ; SASSA S ; YOSHIKAWA K ; YOSHIKAWA T

**PATENT-ASSIGNEE:** CLARIANT INT LTD[CLRN] , CLARIANT JAPAN KK [CLRN] , AZ ELECTRONIC MATERIALS[AZELN] , AZ ELECTRONIC MATERIALS JAPAN KK[AZELN] , FASL LLC[FASLN] , FUJITSU AM SEMICONDUCTOR KK[FUJIN] , KIMURA K[KIMUI] , KINOSHITA Y[KINOI] , MURAKAMI K[MURAI]

**PRIORITY-DATA:** 2003JP-032339 (February 10, 2003)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
WO 2004070473 A1	August 19, 2004	JA
JP 2004264352 A	September 24, 2004	JA
TW 200422777 A	November 1, 2004	ZH
DE 112004000257 T5	February 23, 2006	DE
KR 2005109483 A	November 21, 2005	KO
CN 1748181 A	March 15, 2006	ZH
US 20070160927 A1	July 12, 2007	EN

**DESIGNATED-STATES:** AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY  
 BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC  
 EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN  
 IS KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA  
 MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO NZ OM  
 PG PH PL PT R O RU SC SD SE SG SK SL SY  
 TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA  
 ZM ZW AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE  
 ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC  
 MW MZ NL OA PT RO SD SE SI SK SL SZ TR  
 TZ UG ZM ZW

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
WO2004070473A1	N/A	2004WO- JP001203	February 5, 2004
JP2004264352A	N/A	2003JP- 032339	February 10, 2003
CN 1748181A	N/A	2004CN- 80003908	February 5, 2004
DE112004000257T5	N/A	2004DE- 11000257	February 5, 2004
DE112004000257T5	N/A	2004WO- JP001203	February 5, 2004
KR2005109483A	N/A	2004WO- JP001203	February 5, 2004
US20070160927A1	N/A	2004WO- JP001203	February 5, 2004
TW 200422777A	N/A	2004TW- 102993	February 10, 2004
KR2005109483A	N/A	2005KR- 714754	August 10, 2005
US20070160927A1	Based on	2006US- 544902	May 11, 2006

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	G03C1/00 20060101
CIPP	G03F7/039 20060101
CIPP	G03F7/039 20060101
CIPP	G03F7/039 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	C08L101/00 20060101
CIPS	G03F7/004 20060101
CIPS	G03F7/038 20060101
CIPS	H01L21/027 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** WO 2004070473 A1

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - A chemically-amplified-type radiation sensitive resin composition contains base resin, photo-acid generator, and solvent. The base resin is an alkali soluble or alkali insoluble or partially soluble resin protected by acid dissociative protecting group. The amount of ultra high molecular weight component of preset weight average molecular weight in the resin component is 0.2 ppm or less.

DESCRIPTION - The chemically-amplified-type radiation sensitive resin composition contains base resin, photo-acid generator which generates acid by irradiation, and solvent. The base resin is an alkali soluble resin or alkali insoluble or partially soluble resin protected by acid dissociative protecting group. The amount of ultra high molecular weight component of weight average molecular weight, by polystyrene conversion measured by gel permeation chromatography according to polygon light scattering method, of 1 million or more in the resin protected by acid dissociative protecting group is 0.2 ppm or less. INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

(1) manufacture of the chemically-amplified-type radiation sensitive resin composition, which involves removing the ultra high molecular weight component; and



(2) manufacture of semiconductor device. The chemically amplified type radiation sensitive resin composition is applied on processed material (2) to form a photoresist film (3). The photoresist film is processed to favorable shape. The processed material is etched by using the obtained resist pattern (4a) as mask, to manufacture the semiconductor device.

USE - For manufacture of semiconductor device (claimed) and wiring.

ADVANTAGE - The chemically-amplified-type radiation sensitive resin composition provides semiconductor device with reduced defects, improved sensitivity, high resolution, and excellent pattern shape.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the outline sectional drawing illustrating formation of concave pattern using the chemically-amplified-type radiation sensitive resin composition.

semiconductor substrate (1)

processed material (2)

photoresist film (3)

resist mask (4)

groove-shaped pattern (4a)

## **EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

### **POLYMERS**

Preferred Composition: The amount of the high molecular weight component of weight average molecular weight of 1 million or more in the base resin before protecting by acid dissociative protective group is 1 ppm or less.

Triphenyl sulfonyl triflate (in g) (0.567), biscyclo hexylsulfonyl diisomethane (3), propylene-glycol-monomethyl ether acetate solution (7.9) of triphenyl sulfonium acetate, dicyclohexyl methylamine (0.04), N,N-dimethyl acetamide (4), and Megaface (affinity-improvement agent) (0.06) were mixed to obtain radiation sensitive resin composition. The amount of ultra high molecular weight component was 0.2 ppm. The obtained resin composition was applied

on a polysilicon wafer (semiconductor substrate) and dried at 90degreesC for 90 seconds to form a photoresist film of 0.45 mum thickness. A water-soluble organic film of 44 nm was formed on the photoresist film. The resist film was selectively exposed to 248.4 nm krypton fluoride excimer laser light, bake processed at 120degreesC for 90 seconds and subjected to image development process to form trench pattern without defects.

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.1/4

**TITLE-TERMS:** CHEMICAL AMPLIFY TYPE RADIATE SENSITIVE  
RESIN COMPOSITION MANUFACTURE  
SEMICONDUCTOR DEVICE CONTAIN SPECIFIC  
BASE PHOTO ACID GENERATOR SOLVENT

**DERWENT-CLASS:** A89 G06 L03 P83 P84 U11

**CPI-CODES:** A12-E07C; A12-L02B2; G06-D06; G06-F03C; G06-F03D; L04-C05;

**EPI-CODES:** U11-A06A;

**ENHANCED-POLYMER-INDEXING:** Polymer Index [1.1] 2004 ; P0000;  
H0282;

Polymer Index [1.2] 2004 ; ND01;  
Q9999 Q7476 Q7330; Q9999 Q7454  
Q7330; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606;  
B9999 B4386 B4240; N9999 N5856;  
B9999 B5094 B4977 B4740; B9999  
B5652 B3521 B3510 B3372; B9999  
B3452\*R B3372; N9999 N7147  
N7034 N7023; K9585 K9483;  
K9676\*R; N9999 N7341; K9858  
K9847 K9790; K9869 K9847 K9790;  
N9999 N6199 N6177;

Polymer Index [1.3] 2004 ; D00 D01  
D60; A999 A204; A999 A179 A157;  
A999 A146;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2004-238644

## **Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2004-529291**